

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2005 年 9 月 15 日 (15.09.2005)

PCT

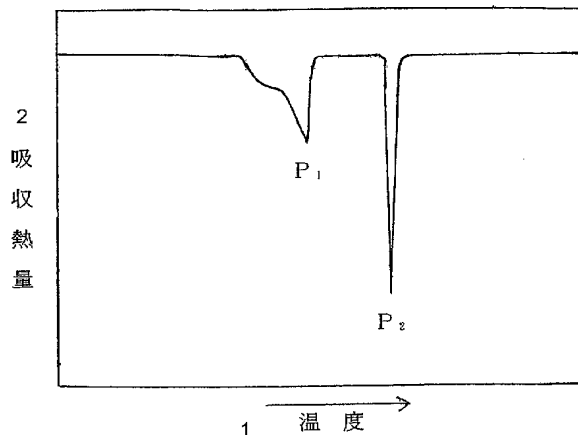
(10) 国際公開番号  
**WO 2005/084877 A1**

- (51) 国際特許分類<sup>7</sup>: **B23K 35/26** (TAKAURA, Kunihito) [JP/JP]; 〒3214341 栃木県真岡市高勢町 1 - 2 0 7 Tochigi (JP). 鶴田 加一 (TSURUTA, Kaichi) [JP/JP]; 〒3213628 栃木県芳賀郡茂木町深沢 1 6 2 7 Tochigi (JP). 川中子 宏 (KAWANAKAGO, Hiroshi) [JP/JP]; 〒3290511 栃木県下都賀郡石橋町石橋 5 6 3 - 5 Tochigi (JP). 高橋 宏 (TAKAHASHI, Hiroshi) [JP/JP]; 〒3210101 栃木県宇都宮市江曾島本町 5 - 2 Tochigi (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2004/003027
- (22) 国際出願日: 2004 年 3 月 9 日 (09.03.2004)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 千住金属工業株式会社 (SENJU METAL INDUSTRY CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1208555 東京都足立区千住橋戸町 2 3 番地 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 広瀬 章一 (HIROSE, Shoichi); 〒1030023 東京都中央区日本橋本町 4 丁目 4 番 2 号 東山ビル Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 高浦 邦仁
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM,

[続葉有]

(54) Title: SOLDER PASTE

(54) 発明の名称: ソルダペースト



1...TEMPERATURE  
2...ABSORBED QUANTITY OF HEAT

(57) **Abstract:** A solder paste which comprises a first solder alloy, a second solder alloy and a flux, wherein the first and second solder alloys are obtained by dividing a Sn-Ag-In based lead-free solder alloy so as for the two types of alloy to have a difference in the peak temperature in the differential thermal analysis of 10°C or more, and the solder paste is prepared by mixing the first and second alloys and the flux. The solder paste allows the solution of the problems associated with the use of conventional lead-free solder pastes that a solder paste using a powder of a Sn-Ag based alloy, a Sn-Cu alloy or the like is apt to damage an electronic part by heat, owing to a high melting point of the alloy, and that a Sn-Ag-In based alloy having a low melting point causes chip rising frequently and thus is difficult to use.

(57) **要約:** Sn-Ag系、Sn-Cu系等の合金粉末を用いたソルダペーストは融点が高いため電子部品を熱損傷させる。融点温度の低いSn-Ag-In系鉛フリーはんだ合金が検討されているが、これはリフロー時に発生するチップ立ちが多く

[続葉有]



WO 2005/084877 A1



DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY,

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

## 明細書

## ソルダペースト

## 技術分野

本発明はプリント基板と電子部品のはんだ付けに用いるソルダペースト、特に Sn-Ag-In系の鉛フリーはんだ合金を含むソルダペーストに関する。

## 背景技術

抵抗やコンデンサー等の単一機能の電子部品は、本体の両端に電極が形成されたチップ部品となっており、このような表面実装部品（Surface Mounted Device：SMD）をプリント基板にはんだ付けする場合は、リフロー法で行なう。このリフロー法とは、プリント基板のはんだ付け部、即ちSMDの電極に一致する箇所にはんだ合金粉末とペースト状フラックスからなるソルダペーストを印刷や吐出により塗布し、その後、該プリント基板をリフロー炉で加熱してはんだ合金粉末を溶融させることによりプリント基板と表面実装電子部品のはんだ付けを行なうものである。

このリフロー法では、加熱時にペースト状フラックスの突沸を防ぐと同時に、電子部品やプリント基板への熱影響を少なくするために100～150℃で予備加熱を行ない、その後、ソルダペースト中にはんだ合金粉末を溶融させてはんだ付け部に付着させる本加熱を行なう。本加熱では最高温度となるピーク温度をできるだけ低くし、その温度での加熱時間をなるべく短くして電子部品への熱影響を少なくするようにしている。

この本加熱温度は、プリント基板の大きさ、厚さ、電子部品の実装密度等によって適宜調整するが、当然ソルダペーストに用いるはんだ合金粉末を完全に溶融させるために、はんだ合金粉末の液相線温度以上となる。従って、ソルダペーストに用いるはんだ合金粉末は、液相線温度がなるべく低い方が本加熱温度も低くなり、それだけ電子部品に対する熱影響も少なくできる。一般に本加熱温度は、ソルダペーストに用いるはんだ合金の液相線温度+20～40℃といわれている。

ここに、最近では、鉛を全く含まない鉛フリーはんだを使用することが推奨されており、ソルダペーストにも鉛フリーはんだ合金が用いられるようになってきている。

鉛フリーはんだは、Snを主成分として、用途に応じこれにAg、Cu、Bi、Sb、Zn等を適宜添加したはんだ合金である。

Sn-Cu系鉛フリーはんだ合金は、Sn-0.7Cuの共晶組成の融点が227℃であるため、本加熱温度が高くなってリフロー時に電子部品を熱損傷させる。しかも、はんだ付け性が良好でないという問題があった。

Sn-Bi系鉛フリーはんだ合金は、Sn-57Biの共晶組成の融点が139℃という低い温度であり、本加熱温度が従来のSn-Pb共晶はんだよりもさらに低い温度であるため、リフロー時の電子部品への熱損傷の心配は全くない。しかしながら、かかる組成の鉛フリーはんだは、Biが大量に含有されているため非常に脆い性質を有しており、はんだ付け後、はんだ付け部に多少の衝撃が加わっただけで容易に剥離するという問題があった。

Sn-Zn系鉛フリーはんだ合金は、Sn-9Znの共晶組成の融点が199℃であり、本加熱温度が230℃以下となるため、リフロー時の熱損傷は少ない。しかしZnは酸化しやすく、ぬれ性が極端に悪いという欠点があり、非酸化雰囲気中でリフローをおこなうか、特殊なフラックスを使用する必要があった。

Sn-Ag系鉛フリーはんだ合金は、ぬれ性が良いためすでに多く使用されている。特にSn-Agはんだ合金に1%以下のCuを添加したSn-Ag-Cu鉛フリーはんだ合金は、Sn-Agはんだ合金よりぬれ性が良く、はんだ合金の強度も強いいため、現在最も多く使用されている。

しかし、Sn-Ag系鉛フリーはんだ合金は、Sn-3.5Agの共晶組成の融点が220℃であるため、本加熱温度は250℃以上となって熱に弱い電子部品には熱損傷を与えてしまう。

一方、Sn-Ag-Cu鉛フリーはんだ合金の溶融温度は、約218℃であり、リフロー一炉の本加熱設定温度は240℃前後の場合が多い。一般的なSMD部品の場合は、240℃前後の本加熱温度の使用でも熱による破損を受けることは少ないが、半導体やコネクタ、電解コンデンサなどの熱に弱い部品は熱による損傷を受

けて、動作不良になる可能性がある。

そこで、Sn-Ag はんだ合金およびSn-Ag-Cuはんだ合金に溶融温度を下げる合金としてBiやInなどの元素を添加して、はんだ合金の溶融温度を下げた鉛フリーはんだ合金が提案されている。Biの添加ははんだ合金の強度を低下させることもあるので、Inを添加したSn-Ag-In系はんだ合金が耐熱性のない電子部品のはんだ付けに広く用いられている。

ここで、Sn-Ag-In系鉛フリーはんだ合金とは、Sn、Ag、Inからなる鉛フリーはんだ合金、もしくは、このはんだ合金にさらにBi、Cu等の添加元素を加えたはんだ合金である。

ところで、電子機器の小型化に伴い電子部品も1608サイズ(16mm × 8 mm) や1005サイズ(10mm × 5 mm) などと云うように小型化している。これらの小型の電子部品を溶ダペーストを用いてリフローはんだ付けを行うと、電子部品が軽いためにリフロー後にチップ立ちやチップの傾きなどが発生しやすい。これらのリフロー後のチップ立ちやチップの傾きをツームストーン現象やマンハッタン現象と呼ぶこともある。

チップ立ち現象は、溶ダペーストを印刷した基板がリフロー炉で加熱されるときに、チップ部品の両端に置かれた溶ダペーストに加熱の時間差が発生することにより両端で溶ダペーストの溶解に時間差が生まれ、チップ部品が片側に引っ張られるモーメントが生じてチップ部品が浮く現象である。発生したモーメントが大きくなると、チップが完全に逆立ちしてしまう。

チップ立ち現象は、チップ部品が片側に引っ張られるモーメントが大きくなるほど顕著に現れるので、Sn-37Pb はんだやSn-3.5Agなどのように共晶はんだと呼ばれる、固相線温度と液相線温度に差がないはんだ合金の組成ほど発生し易い。それに対して、Sn-2Ag-36Pb (固相線温度178 °C - 液相線温度210 °C)、Sn-8Bi-46Pb (同じく159 °C - 193 °C) やSn-1Ag-0.5Cu (同じく217 °C - 227 °C) など固相線温度と液相線温度とが離れているはんだ合金では、はんだ合金の溶融が徐々におこなわれるので、チップ部品が片側に引っ張られるモーメントが緩和され、チップ立ち現象が発生しにくくなる。現在最も広く用いられている鉛フリーはんだ合金のSn-3Ag-0.5Cu鉛フリーはんだ合金の溶融温度は、固相線温度 217

℃、液相線温度 220℃ で少しの温度差がある。そのため Sn-37Pb 組成の錫-鉛共晶はんだ合金の場合に比較して、リフロー時のチップ立ち現象は少なくなる。

しかしながら、前述の Sn-Ag-In 系鉛フリーはんだ合金においてはチップ立ち現象が特に顕著に表れ、電子部品への熱損傷が少ないというメリットを十分に活用していない。

従来にあっても、リフロー後のチップ立ちを防ぐ方法として、ツインピークが現れるはんだ合金組成を使用するものが提案されている（特開 2001-58286 号公報）。

一方、合金組成の異なる 2 種類以上のはんだ合金粉末を混合することは、従来から実施されてきた。鉛フリーはんだ合金においても、Sn-Zn 系粉末と Sn-Zn-Bi 系粉末を混合してぬれ性を改善すること（特開平 9-277082 号公報）、Sn-Bi 系粉末と Sn-Zn 系粉末を混合してボイドやディウエットを発生させないようにすること（特開 2002-113590 号公報）がそれぞれ公知である。

#### 発明の開示

本発明は、リフロー後のチップ立ちが発生しやすい Sn-Ag-In 系鉛フリーはんだ合金を使っても、チップ立ちの起こりにくい Sn-Ag-In 系鉛フリーはんだ合金のソルダペーストを提供することである。

Sn-3.5Ag 鉛フリーはんだ合金や Sn-3Ag-0.5Cu 鉛フリーはんだ合金に、溶融温度を下げる元素である In や Bi などを添加すると、はんだの溶融温度が下がってくる。このとき固相線温度と液相線温度が単純に下がるのではなく、固相線温度は下がるが、液相線温度は必ずしも下がらず、固相線温度と液相線温度の差が広まっていく傾向にある。そのため In や Bi などを添加したはんだ合金は、リフロー時のチップ立ち現象が少なくなるはずである。ところが、Bi を添加する場合はリフロー時のチップ立ち現象は少なくなるが、In を添加すると逆にリフロー時のチップ立ち現象が多く起こる。

例えば、Sn-3.5Ag-8In（固相線温度 197℃ - 液相線温度 214℃）の鉛フリーはんだ合金は、Sn-3Ag-0.5Cu 鉛フリーはんだ合金に比較して 20 倍以上多くリ

フロー時のチップ立ち現象が発生してしまう。それに対して、Sn-3.5Ag-8Bi（固相線温度 186℃－液相線温度 207℃）鉛フリーはんだ合金は、Sn-3Ag-0.5Cu 鉛フリーはんだ合金に比較して半減する。Inを添加するとはんだ合金の表面張力が下がりぬれ性が良くなる反面、酸化しやすい元素でもあることからはんだの熔融を阻害する面もある。このため、ぬれにバラツキが生じ、チップ立ちが発生する。

すなわち、チップ立ちの防止には単に液相線温度と固相線温度との領域を十分に広く確保することだけでは十分でないことが分かる。

一方、同じように鉛フリーはんだ合金の熔融温度を低下させる元素としてZnがある。Znを添加しても固相温度は大きく下がらないが、Znを添加するとはんだ合金のぬれ性が極端に悪くなるのでチップ部品へのモーメントが急に働かず、Znが添加された鉛フリーはんだ合金はリフロー時のチップ立ち現象が少ない。

このように、はんだ合金組成によってチップ立ち防止の機構は大きく異なるのであって、したがって、特定のはんだ合金で有効な手段がそのまま別のはんだ合金においても有効であるか否かは予測がつかないのである。

実際、リフロー時のチップ立ち現象の対策として、熔融温度の違う2種類の粉末を使用する方法がある。ところがSn-Ag-In系鉛フリーはんだ合金では、単に熔融温度の違う2種類の粉末を混合してソルダペーストにただけでは、チップ立ち現象は低減しない。Sn-Ag-In系鉛フリーはんだ合金自体のぬれ性は良いのだが、Inが酸化し易いためである。

本発明者らは、Ag:3～4%、In:3～10%、残部SnのSn-Ag-In鉛フリーはんだ合金において、その合金組成を第一合金粉末と第二合金粉末に分割することで、第一合金粉末のはんだ合金と第二合金粉末のはんだ合金の示差熱分析（DSC）で測定したピーク温度の差が10℃以上あるはんだ合金の粉末の組み合わせが存在すること、そして、それらを混合してなるソルダペーストを用いると、特に、Sn-Ag-Inの第一はんだ合金粉末とSn-Agの第二はんだ合金粉末を混合した粉末を用いてソルダペーストを構成すると、チップ立ちが減少することを見出し、本発明を完成させた。

すなわち、単に融点の異なる2種のはんだ合金を用いるのとは異なって、第一

はんだ合金粉末と温度の高い第二はんだ合金粉末のピーク温度の差を10℃以上とすることによって、Sn-Ag-In系鉛フリーはんだ合金でもリフロー時に発生するモーメントを小さくすることができ、しかも、熔融後の組成を、質量%で、Ag: 3~4%、In: 3~10、残部SnとなるようにすることによりInの酸化を起さにくくすることによりチップ立ちを効果的に防止することができる。好ましくはピーク温度の低いほうのはんだ合金粉末に合金成分としてInを配合しておくことによりInの酸化を可及的少とすれば、Inが酸化し易いために発生するモーメントをさらに緩和することができ、リフロー時のチップ立ちを一層減少させることができる。これはSn-Ag-In系鉛フリーはんだ合金に特有の作用効果と云える。

本発明は、第一はんだ合金粉末と第二はんだ合金粉末とを混合した混合粉末とフラックスとからなるソルダペーストにおいて、第一はんだ合金粉末と第二はんだ合金粉末とは、示差熱分析で測定したメインのピーク温度の差が10℃以上であり、しかも混合粉末の熔融後の組成が、質量%で、Ag: 3~4%、In: 3~10%、残部Snとなることを特徴とするソルダペーストである。

本明細書において、合金組成を示す「%」は、特にことわりがない限り、「質量%」である。

好ましくは、第一はんだ合金粉末は、Ag: 3~4%、In: 6~20%、残部Snからなる合金の粉末であり、第二はんだ合金粉末は、Ag: 3~4%、残部Snからなる合金の粉末である。

第一、第二はんだ合金粉末の合金には、いずれか一方、または両方に1%以下のBiを配合してもよい。あるいは、ピーク温度の高い第二はんだ合金粉末の合金には、1%以下のCuを配合してもよい。

#### 図面の簡単な説明

図1は、代表的な示差熱分析曲線を示すグラフである。

図2は、別の例の示差熱分析曲線を示すグラフである。

図3は、実施例において使用した第一はんだ合金粉末と第二はんだ合金粉末との混合粉末の示差熱分析曲線を示すグラフである。



## 発明の具体的な説明

Sn-Ag-In系鉛フリーはんだ合金で、示差熱分析で測定した第一はんだ合金粉末と第二はんだ合金粉末のピーク温度の差が10℃以上あるはんだ合金の粉末の組み合わせの具体的例は後述する実施例に記載した表1の通りである。

本発明において、ピーク温度の測定は、下記装置を使って示差熱分析により行った。

測定条件 測定装置：セイコーインスツルメント製示差走査熱量計

昇温速度：5℃/min

図1は、代表的な示差熱分析曲線を示すが、これは明瞭な単一ピーク温度Pを示す合金の例であり、図中、B点の外挿点が固相線温度Sであり、図示例の場合、ピーク温度と溶融終了温度、つまり液相線温度とは同一となる。A点は熱吸収開始点である。

図2は、ピーク温度Pと液相線温度Lとが異なる場合を示す示差熱分析曲線であり、この場合には液相線温度はピーク温度より高温側にある。

このように複数のピーク温度が見られるときはより大きな熱吸収のピーク温度、つまりメインのピーク温度をもって、本発明のピーク温度とする。

第一はんだ合金粉末と第二はんだ合金粉末のピーク温度の差が10℃以上ある組み合わせでも、最終的に得られる組成のはんだ合金のぬれ性が悪いと濡れ不良やはんだボールの原因になってしまう。

したがって、本発明にあっては、最終組成のSn-Ag-In系はんだ合金において、Agの量が3%未満ではぬれ性が低下し、Agの量が4%を超えるとピーク温度が上がるため耐熱性の低い電子部品に適用できない。また、Inの量が3%未満ではピーク温度が下がらないため耐熱性の低い電子部品に適用できず、Inの量が10%を超えると酸化しやすいInの特性が顕著になり、ぬれ性が低下し、ボールの発生が多くなる。

本発明における第一、第二はんだ合金粉末の好ましい組み合わせの例は、ピーク温度の低い第一はんだ合金粉末が、Ag：3～4%、In：6～20%、残部SnのSn-Ag-In合金のそれであり、ピーク温度の高い第二はんだ合金粉末が、Ag：3～4%、残部SnのSn-Ag合金のそれである場合である。

本発明における第一はんだ合金粉末と、第二はんだ合金粉末との配合比率は、第一、第二はんだ合金粉末の組成によっても変わるが、一般には、高温ピーク温度の第一はんだ合金粉末/低温ピーク温度の第二はんだ合金粉末の比率（質量）は、 $(20 \sim 70)/(80 \sim 30)$  であり、好ましくは  $(25 \sim 65)/(75 \sim 35)$  である。

粉末の粒径については特に本発明においては制限されず、通常のソルダペーストに用いる程度のそれでよく、例えば、第一、第二はんだ合金粉末とも、平均粒径  $30 \mu\text{m}$  の程度であればよい。もちろん、必要に応じて、これより粗いあるいは細かい粒径の粉末を用いてもよい。

さらに、フラックス成分としても、従来のSn-Ag-In系はんだ合金を使ったソルダペーストのそれに同じであってもよく、特に制限はなく、例えば、各種ロジン系フラックスおよび適宜溶剤を用いることができ、これに必要なに応じて活性剤、チキソ剤、酸化防止剤等を適宜配合してもよい。

本発明の効果には、リフロー時のチップ立ち防止効果だけでなく、ボイド減少効果もある。これは、はんだ合金が溶融する時間に差が生じるためにソルダペーストに含まれている溶剤が急激に蒸発しないからである。

また、本発明の溶融後のはんだ合金組成が、Ag: 3 ~ 4 %、In: 3 ~ 10 %、残部Snの範囲では、本来酸化しやすいInの酸化が起きにくく、Sn-Ag-In系鉛フリーはんだ合金の中ではボイドが少なくなる特長がある。

本発明のSn-Ag-In系鉛フリーはんだ合金はぬれ性を向上させるために、その第一はんだ合金粉末および/または第二はんだ合金粉末にBiを1 %以下添加することができる。Sn-Ag-In系鉛フリーはんだ合金は、ぬれ性は良いがInが酸化しやすい欠点がある。そこで、Sn-Ag-In系鉛フリーはんだ合金にBiを添加することによって、ぬれ性を増してボイドの少ないはんだ接合を作ることが可能となる。ただし、溶融後のはんだ合金のBiの含有量が1 %を超すと、はんだの強度低下やリフトオフ現象などが見られ、はんだ剥離を起こすようになる。そのため、第一はんだ合金粉末および/または第二はんだ合金粉末にBiを配合する場合、そのBi添加量は合計で1 %以下とする。

本発明は、したがって、その一つの態様では、第一はんだ合金粉末がAg: 3 ~ 4 %、In: 6 ~ 20 %、および残部Snからなる合金の粉末から、第二はんだ合金

粉末がAg：3～4%、および残部Snからなる合金の粉末からなり、第一および/または第二はんだ合金粉末のはんだ合金が合計でBi：1%以下を含有しており、これらのはんだ合金粉末を混合した粉末とフラックスとが混和されていることを特徴とするソルダペーストである。

また、本発明にあっては、第二はんだ合金粉末にCuを1%以下添加することができる。Cuの添加が、1%より多くなると溶融温度が上昇し更にぬれが悪くなり、ボイドの原因になりやすい。この場合のCuは第二はんだ合金粉末に添加する。第二はんだ合金粉末にCuを添加することで、少しでも溶融温度を下げ、リフロー時に第一はんだ合金粉末と融合しやすくするためである。

したがって、本発明は、その別の態様においては、合金組成がAg：3～4%、In：6～20%および残部Snからなる第一はんだ合金粉末と、合金組成がAg：3～4%、Cu：1%以下および残部Snからなる第二はんだ合金粉末を混合した混合粉末とフラックスとが混和されていることを特徴とするソルダペーストである。

上記態様においてもさらにぬれ性を高めるためにBiを添加してもよい。

したがって、本発明は、さらに別の態様では、合金組成がAg：3～4%、In：6～20%、および残部Snからなるはんだ合金の第一はんだ合金粉末と、合金組成がAg：3～4%、Cu：1%以下および残部Snからなる第二はんだ合金粉末からなり、第一および/または第二はんだ合金粉末のはんだ合金が合計でBi：1%以下を含有しており、これらのはんだ合金粉末とフラックスとが混和されたいを混合した粉末とフラックスとが混和されていることを特徴とするソルダペーストである。

本発明にあっては、いずれの態様にあつて、上記第一、第二はんだ合金粉末の溶融後の組成は、Ag：3～4%、In：3～10%およびBi：0～1%、Cu：0～1%、残部Snとなる。

次に、実施例によって本発明の作用効果をさらに具体的に説明する。

#### 実施例

表1に示した合金組成および割合の第一はんだ合金粉末および第二はんだ合金粉末(平均粒径はそれぞれ30 $\mu$ m)を混合し、次の組成のフラックスと混和してソ

ルダペーストを得た。このときのはんだ粉末とフラックスの比率は、混合したはんだ合金粉末 89%、フラックス11%であった。

(フラックス組成)

アクリル変性ロジン	30質量%
重合ロジン	20質量%
硬化ヒマシ油	5質量%
2エチルヘキシルジグリコール	40質量%
2・3-ジブromo 2-ブテン-1・4-ジオール	5質量%

作製したソルダペーストに対して、以下の試験方法でチップ立ち試験、ボイドの確認試験およびソルダボール試験を実施した。

(チップ立ち試験)

プリント基板に実施例および比較例のソルダペーストを下記配置となるように印刷し、そこに1005サイズのチップコンデンサーを90個搭載した。次いで、基板を反転させ、逆さにしてリフロー処理を行った後に見られるチップ立ちおよびその定位置を外れた部品数をカウントした。いずれの場合にもはんだ付け不良であって、本例ではそれらの欠陥を合計した数をもってチップ立ち発生率を計算している。(n=3)

印刷形状 : 0.5mm (ドット直径)  
印刷ピッチ : 1.0mm  
メタルマスク厚 : 0.15mm

(ボイドの確認試験)

プリント基板に実施例および比較例のソルダペーストを下記配置となるように印刷し、部品を搭載せずリフローを行った。ボイドの大きさがランド径の半分以上の大きさを持った

ボイドが発生したランドの数をカウントした。(n=3)

ドット数 : 36個

印刷形状 : 0.5 mm (ドット直径)

印刷ピッチ : 1.0 mm

メタルマスク厚 : 0.15 mm

#### (ソルダボール試験)

実施例および比較例のソルダペーストを用いて、JIS Z3284 付属書11の条件でソルダボール試験を行い、そのソルダボールの状態をカテゴリ一別に判定した。

ここに、カテゴリ1は、ソルダボールがない状態、カテゴリ2は、直径75  $\mu$ m以下のソルダボールが3つ以下ある状態、同じく3は、同じく4つ以上ある状態、4は多数の細かいソルダボールが半連続で環状に並んでいる状態である。カテゴリ2までが合格である。

#### (リフロー条件)

本例におけるチップ立ち試験、ボイドの確認試験およびはんだボール試験でのリフローは次の条件で行った。

リフロー炉 : 千住金属工業製 SAI-3808JC

プリヒート温度 : 150~170℃ 100秒

本加熱温度 : 220℃ (ただし、200℃以上40秒)

結果は表1にまとめて示すが、これらの結果からも分かるように、本発明のSn-Ag-In系鉛フリーはんだ合金で、示差熱分析で測定した第一はんだ合金粉末と第二はんだ合金粉末のピーク温度の差が10℃以上のあるはんだ合金の粉末の組み合わせにより作製したソルダペーストは、合金ピーク温度の差が10℃未満のものに比較して、チップ立ちおよびボイドの発生が少なく、またソルダボールも少ない。

図3は、第一はんだ合金粉末 (Sn-3.5Ag-12In-0.5Bi)65%と第二はんだ合金粉末 (Sn-3.5Ag-0.5Bi)35%とを混合したはんだ合金混合粉末の示差熱分析曲線を示すグラフであるが、第一はんだ合金粉末と第二はんだ合金粉末の各ピーク温度 $P_1$ 、 $P_2$ が10℃以上と十分に離れているため、実際には第一はんだ合金粉末の液相線温度と第二はんだ合金粉末の固相線温度が重なることはない。むしろそのように

なるように、ピーク温度の差が10℃以上となる第一、第二はんだ合金粉末を選択し、組み合わせて溶ダペーストを構成するのである。溶融後の組成はSn-3.5Ag-8In-0.5Biであった。

云うまでもなく、本発明のSn-Ag-In系鉛フリーはんだ合金は、チップ部品のはんだ付けばかりでなく、微細なパターンのはんだ付けにも効果をもたらすものである。

[表1]

番号	第一粉末		第二粉末		第一、第二粉末のピーク温度差 (°C)	はんだ比率 (%)		溶融後合金組成	チップ立ち発生率 (%)	チップ発生数 (個)	リフト発生率 (%)
	組成	ピーク温度	組成	ピーク温度		第一粉末比率	第二粉末比率				
実施例	1 Sn3Ag6In	211	Sn3Ag	222	11	50	50	Sn3.5Ag3In	7	6	2
	2 Sn3.5Ag16In	195	Sn3.5Ag	221	26	50	50	Sn3.5Ag8In	0	0	2
	3 Sn4Ag20In	190	Sn3.5Ag	221	31	50	50	Sn3.75Ag10In	0	0	2
	4 Sn3.5Ag12In1Bi	202	Sn3.5Ag0.5Bi	220	18	50	50	Sn3.5Ag6In0.75Bi	4	4	2
	5 Sn3.5Ag12In	202	Sn3.5Ag0.5Cu	219	17	25	75	Sn3.5Ag3In0.375Cu	0	2	2
	6 Sn3.5Ag12In	202	Sn3.5Ag0.5Bi0.5Cu	217	15	50	50	Sn3.5Ag6In0.25Bi0.25Cu	2	3	2
	7 Sn3.5Ag12In1Bi	200	Sn3.5Ag	221	21	25	75	Sn3.5Ag3In0.25Bi	4	3	2
	8 Sn3.5Ag12In1Bi	200	Sn3.5Ag0.5Bi	220	20	50	50	Sn3.5Ag6In0.75Bi	3	4	2
	9 Sn3.5Ag12In1Bi	200	Sn3.5Ag0.5Cu	219	19	65	35	Sn3.5Ag7.8In0.65Bi0.175Cu	0	0	2
	10 Sn3.5Ag12In1Bi	200	Sn3.5Ag0.5Bi0.5Cu	217	17	50	50	Sn3.5Ag6In0.75Bi0.25Cu	5	3	2
比較例	1 Sn2Ag3In	217	Sn3Ag	222	5	50	50	Sn2.5Ag1.5In	18	14	2
	2 Sn3Ag6In	211	Sn2Ag	223	12	50	50	Sn2.5Ag3In	8	13	3
	3 Sn4Ag20In	190	Sn5Ag	223	33	50	50	Sn4.5Ag10In	0	8	4
	4 Sn5Ag5In	214	Sn5Ag	223	9	50	50	Sn5Ag2.5In	13	13	4
	5 Sn4Ag30In	172	Sn3Ag	222	50	50	50	Sn3.5Ag15In	0	11	4
	6 Sn3.5Ag3In	216	—	—	0	100	—	Sn3.5Ag3In	32	15	2
	7 Sn3.5Ag8In	209	—	—	0	100	—	Sn3.5Ag8In	24	28	2
	8 Sn3Ag0.5Cu	218	—	—	0	100	—	Sn3Ag0.5Cu	3	10	2

(注) ピーク温度 (°C)

#### 産業上の利用可能性

以上説明したように耐熱性のない電子部品に使用可能だがリフロー時に発生するチップ立ちが多く使用しにくいSn-Ag-In系鉛フリーはんだ合金でも、本発明のソルダペーストを使えばリフロー時のチップ立ちおよびボイドが少なくなる。そのため安価な耐熱性のない電子部品が使用可能になり、本発明によりはんだの鉛フリー化が大きく前進するものである。



## 請求の範囲

1. 第一はんだ合金粉末と、第二はんだ合金粉末と、フラックスとからなるソルダペーストであって、第一はんだ合金粉末と第二はんだ合金粉末とは、示差熱分析で測定したメインのピーク温度の差が10℃以上であり、かつ前記第一および第二はんだ合金粉末の混合粉末の溶融後の組成が、質量％で、Ag: 3～4%、In: 3～10%、残部Snとなることを特徴とするソルダペースト。

2. 前記第一はんだ合金粉末は、質量％で、Ag: 3～4%、In: 6～20%、残部Snからなる合金の粉末であり、前記第二はんだ合金粉末は、質量％で、Ag: 3～4%、残部Snからなる合金の粉末であることを特徴とする請求の範囲第1項記載のソルダペースト。

3. 第一はんだ合金粉末と、第二はんだ合金粉末と、フラックスとからなるソルダペーストであって、第一はんだ合金粉末と第二はんだ合金粉末とは、示差熱分析で測定したメインのピーク温度の差が10℃以上であり、前記第一はんだ合金粉末および／または第二はんだ合金粉末のはんだ合金が合計で1質量％以下のBiを含有し、かつ前記第一および第二はんだ合金粉末の混合粉末の溶融後の組成が、質量％で、Ag: 3～4%、In: 3～10%、および Bi: 1%以下、残部Snとなることを特徴とするソルダペースト。

4. 前記第一はんだ合金粉末は、質量％で、Ag: 3～4%、In: 6～20%、残部Snからなる合金の粉末であり、前記第二はんだ合金粉末は、質量％で、Ag: 3～4%、残部Snからなる合金の粉末であり、前記第一はんだ合金粉末および／または第二はんだ合金粉末のはんだ合金が合計で1質量％以下のBiを含有していることを特徴とする請求の範囲第3項に記載のソルダペースト。

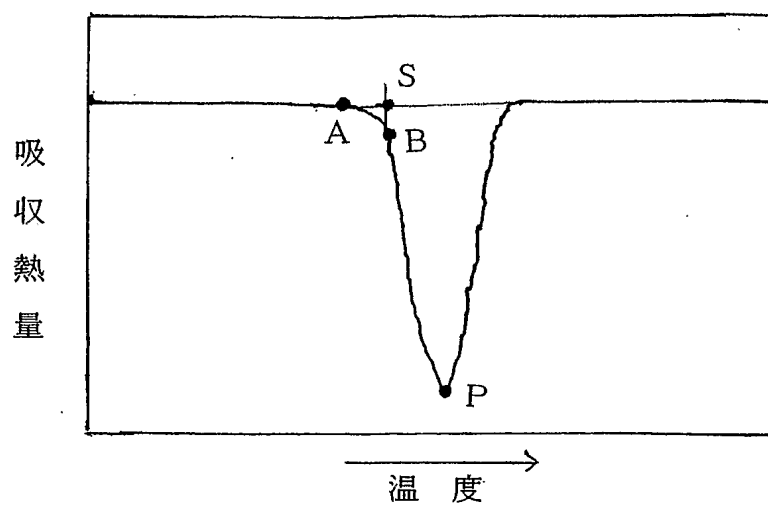
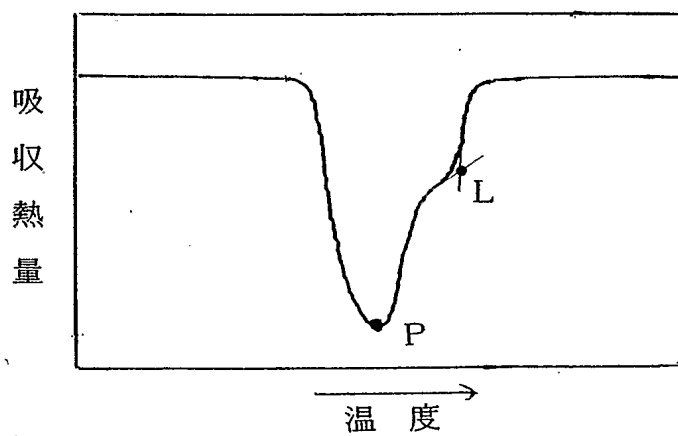
5. 第一はんだ合金粉末と、第二はんだ合金粉末と、フラックスとからなるソルダペーストであって、第一はんだ合金粉末と第二はんだ合金粉末とは、示差熱分析で測定したメインのピーク温度の差が10℃以上であり、第二はんだ合金粉末のはんだ合金が1質量％以下のCuを含有しており、かつ前記第一および第二はんだ合金粉末の混合粉末の溶融後の組成が、質量％で、Ag: 3～4%、In: 3～1

0%、およびCu: 1%以下、残部Snとなることを特徴とするソルダペースト。

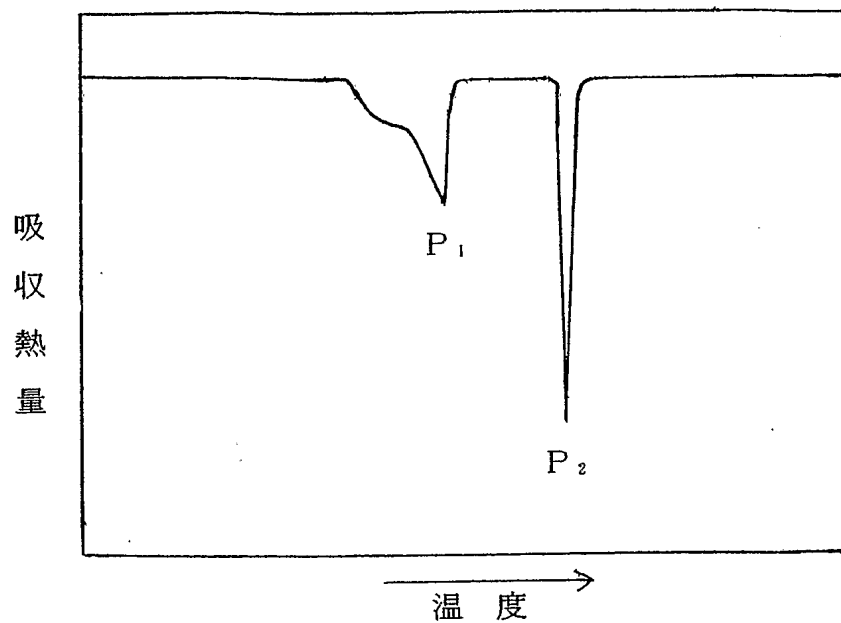
6. 前記第一はんだ合金粉末は、質量%で、Ag: 3~4%、In: 6~20%、残部Snからなる合金の粉末であり、前記第二はんだ合金粉末は、質量%で、Ag: 3~4%、Cu: 1%以下、残部Snからなる合金の粉末であることを特徴とする請求の範囲第5項記載のソルダペースト。

7. 前記第一はんだ合金粉末および／または第二はんだ合金粉末のはんだ合金がさらに合計で1質量%以下のBiを含有していることを特徴とする請求項5または6記載のソルダペースト。

1/2

*Fig. 1**Fig. 2*

2/2

**Fig. 3**

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/003027

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> B23K35/26

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> B23K35/22-35/26

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2004

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2004 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	EP 0568952 A1 (THE INDIUM CORPORATION OF AMERICA), 10 November, 1993 (10.11.93), Claims; examples 1, 2 & US 5256370 A & JP 6-15476 A	1, 3, 5, 7 2, 4, 6
Y A	JP 2002-120085 A (H-Technologies Group, Inc.), 23 April, 2002 (23.04.02), Claims (Family: none)	1, 3, 5, 7 2, 4, 6
Y A	JP 2003-39193 A (Quantum Chemical Technolgies (Singapore) PTE Ltd.), 12 February, 2003 (12.02.03), Claims (Family: none)	1, 3, 5, 7 2, 4, 6

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
04 June, 2004 (04.06.04)

Date of mailing of the international search report  
22 June, 2004 (22.06.04)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/003027

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	JP 6-53645 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 25 February, 1994 (25.02.94), Claims (Family: none)	1,3,5,7 2,4,6
Y A	JP 2-211995 A (Aiwa Co., Ltd.), 23 August, 1990 (23.08.90), Claims; page 4, upper left column, lines 2 to 4 (Family: none)	1,3,5,7 2,4,6
Y A	JP 1-241395 A (Matsuo Handa Co., Ltd.), 26 September, 1989 (26.09.89), Claims; page 3, table (Family: none)	1,3,5,7 2,4,6
Y A	JP 1-271094 A (Aiwa Co., Ltd.), 30 October, 1989 (30.10.89), Claims; page 3, upper right column, lines 8 to 20 (Family: none)	1,3,5,7 2,4,6
A	JP 2000-52082 A (Senju Metal Industry Co., Ltd.), 22 February, 2000 (22.02.00), (Family: none)	1-7

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> B23K35/26

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> B23K 35/22-35/26

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2004年

日本国登録実用新案公報 1994-2004年

日本国実用新案登録公報 1996-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y A	EP 0568952 A1 (THE INDIUM CORPORATION OF AMERICA) 1993. 11. 10, 請求の範囲, 実施例1, 実施例2 & US 5256370 A & JP 6-15476 A	1, 3, 5, 7 2, 4, 6
Y A	JP 2002-120085 A (エイチーテクノロジーズ・グループ、インコーポレイテッド) 2002. 04. 23, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1, 3, 5, 7 2, 4, 6

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

04. 06. 2004

国際調査報告の発送日

22. 6. 2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

鈴木 毅

4K

9154

電話番号 03-3581-1101 内線 3435

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y A	J P 2003-39193 A (クウォタム・ケミカル・テクノロジー (シンガポール) プーティーイー・リミテッド) 2003.02.12, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1, 3, 5, 7 2, 4, 6
Y A	J P 6-53645 A (松下電器産業株式会社) 1994.02.25, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1, 3, 5, 7 2, 4, 6
Y A	J P 2-211995 A (アイワ株式会社) 1990.08.23, 特許請求の範囲, 第4頁左上欄2-4行 (ファミリーなし)	1, 3, 5, 7 2, 4, 6
Y A	J P 1-241395 A (松尾ハンダ株式会社) 1989.09.26, 特許請求の範囲, 第3頁表 (ファミリーなし)	1, 3, 5, 7 2, 4, 6
Y A	J P 1-271094 A (アイワ株式会社) 1989.10.30, 特許請求の範囲, 第3頁右上欄18-20行 (ファミリーなし)	1, 3, 5, 7 2, 4, 6
A	J P 2000-52082 A (千住金属工業株式会社) 2000.02.22 (ファミリーなし)	1-7